

# 含有稠环侧链的聚硅氧烷的合成及其对加成型高温硫化硅橡胶性能的影响\*

杜作栋 尹上\*\*

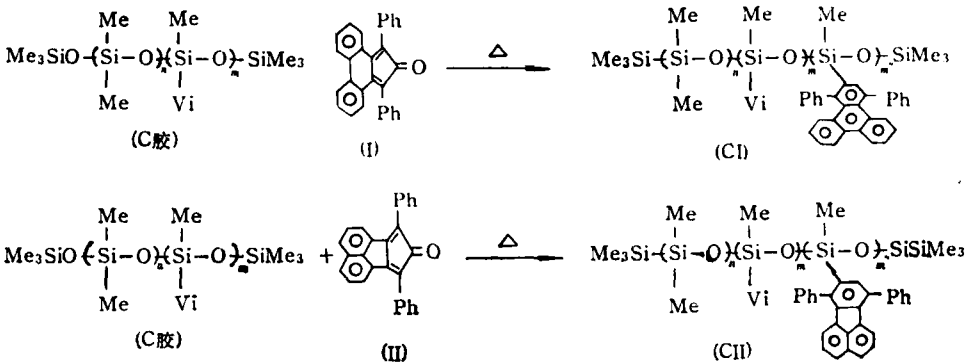
(山东大学化学系, 济南)

## 摘 要

将含有多乙烯基的聚硅氧烷与菲式环戊二烯酮和芘式环戊二烯酮分别在 $\alpha$ -氯萘中进行 Diels-Alder 反应, 生成含有稠环侧链的聚硅氧烷。该聚硅氧烷具有较好的耐热性。将其作为组分制成高温加成型硅橡胶, 综合性能达到较高水平(高模量)。随着其用量的增加, 可使其耐热性能得到较大改善。

**关键词** 稠环化合物、多乙烯基聚硅氧烷、Diels-Alder 反应、热稳定性、高温硫化加成型硅橡胶

在以前的工作中, 曾利用含有多乙烯基的短链聚硅氧烷(简称C胶)与四苯基环戊二烯酮在高沸点溶剂 $\alpha$ -氯萘中进行 Diels-Alder 加成反应, 生成含有多苯基苯基的聚硅氧烷。本文采用菲式环戊二烯酮(I)和芘式环戊二烯酮(II)稠环类化合物, 将稠环基引入聚硅氧烷中, 合成了含有稠环侧链的聚硅氧烷 CI 和 CII。



在聚硅氧烷的侧链上引入耐热性的基团可以提高聚硅氧烷的耐热性<sup>[1]</sup>。含有多苯基苯基的有机硅化合物可用作高温硫化硅橡胶的添加剂、室温硫化硅橡胶的交联剂和耐高温涂料<sup>[2,3]</sup>, 所得制品耐热性均有所提高。本文制备 CI、CII, 利用分子中存在稠环基团, 力求得到较好耐热性能的制品。

\* 1986年8月29日收到

\*\* 山东大学化学系86届毕业硕士研究生, 现在石油科学研究院(北京)。

## 实 验 部 分

### 1. 原料的来源与制备

C 胶, 济南石油化工四厂产品, 粘度 87c.s.,  $V_i = 9.32 \text{ mol}\%$ , 分析纯;  $\alpha$ -氯萘, 北京试剂厂产品, 经过蒸馏, 收集 259°C 稳定的馏份。

按文献[4]方法制备化合物 I、II。产率分别为 35% 和 80%。熔点测定值: I 为 222—224°C(文献值: 273°C<sup>[4]</sup>, 248—250°C<sup>[5]</sup>); II 为 288.5—290.5°C(文献值 290°C<sup>[4]</sup>)。文献[6]中关于化合物 I 的制备及熔点说法各异, 因此对化合物做了高效液相色谱、核磁共振、红外光谱和质谱分析, 证明其结构属实。

### 2. 聚硅氧烷 CI 和 CII 的制备

在装有迴流和搅拌装置的三口瓶中, 加入 C 胶 30g(含  $V_i 0.04 \text{ mol}$ )、菲式环戊二烯酮(I) 约 3.9g(0.01mol), 再加入  $\alpha$ -氯萘 30ml。在 N<sub>2</sub> 气氛中搅拌加热迴流 10 小时。反应由墨绿色变成黄色透明溶液。冷却后溶液分层, 上层为产物, 下层是溶剂。用甲醇洗涤产物, 直到甲醇为无色透明为止。产物经 150°C/10mmHg 干燥 20 小时, 得 CI 约 24.2g。CII 的制备方法同上, 加入 C 胶 30g, 苄式环戊二烯酮 3.6g [II:  $V_i(\text{mol}) = 1:4$ ], 迴流 20 小时, 反应物由深蓝色变成红色透明溶液, 产物 CII 约 21.5g。

对 CI、CII 进行了 IR、UV、<sup>1</sup>H-NMR 和 GPC 分析, 并通过 <sup>1</sup>H-NMR 谱的积分面积比较和化学滴定分析的方法确定了产物取代基的含量和余下乙烯基的含量。所用仪器: 红外光谱仪, Nicolet FT-IR 5DX 型; 紫外光谱仪, Beckman DU-8B 型; 核磁共振仪, Jeol FX-90Q 型; 凝胶渗透色谱仪, Model 210(标准样品: 聚苯乙烯, 溶剂: 甲苯)。

### 3. CI、CII 和 C 胶的耐热实验

将称取定量 C 胶、CI 和 CII 放入烘箱, 分别进行 200°C/24h 和 250°C/24h 条件下实验, 观察产品的状态并计算热失重。

### 4. 高温硫化加成型硅橡胶的制备

A 胶(济南石油化工四厂产品, 含  $V_i 0.15 \text{ mol}\%$ , 分子量 61 万) 100g, 硅氮烷和羟基硅油共 10g, 加入 4 号气相法 SiO<sub>2</sub>(沈阳化工厂产品) 58g, 在炼胶机上混炼数遍, 再在 160°C 热处理 1 小时。

取热处理胶料 40g, 加入含氢硅油 0.32g(上海树脂厂产品, 含 H 1.56wt%) 和 CI 胶 0.5g, 再加入氯铂酸-异丙醇-烯丙基聚醚型催化剂<sup>[7]</sup> 12 滴, 折合 Pt  $8.0 \times 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ g A}$  胶, 在 160°C/20min 条件下硫化成型, 再经 190°C 二段硫化 4 小时使胶片稳定。测试胶片的各种力学性能。使用 CII 或 C 胶时, 配方及加工过程皆与 CI 相同。

### 5. 胶片的耐热实验

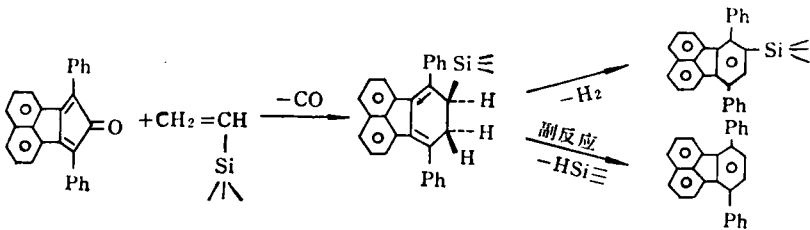
将硫化成型胶片在烘箱中, 空气中加热 210°C/24h、250°C/10h, 测试胶片的力学性能。

### 6. 胶片失重温度的测试

用 LCT-1 型微量差热天平, 以 10°C/min 的速度升温, 在空气气氛中实验, 测定硫化胶片开始失重温度。

## 结果与讨论

对化合物 I、II 与 C 胶的加成物 CI、CII 进行了分析。CI 和 CII 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图(见图1)中在  $\delta = 7-8\text{ppm}$  处都有峰出现,可见产物中引入了稠环基团。对于 CII, 谱图中出现了  $\equiv\text{Si-H}$  峰, 这是由于 (II) 的反应活性低, 与 C 胶反应时间过长所引起副反应造成<sup>[8]</sup>, 也是表 1 中稠环取代基偏低的原因:



计算  $^1\text{H-NMR}$  谱图中的积分面积, 可以确定取代基和剩余  $\equiv\text{Si-Vi}$  的含量, 用化学滴定分析也可确定 C 胶、CI 和 CII 中的乙烯基含量(见表 1)。由于大分子效应, 利用化学滴定分析法所得数值偏低。使用旋转式粘度计 (NDJ-79 型, 同济大学机械厂制造,  $25^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ) 测定了产品的粘度(见表 1), 可见由于稠环基团的引入, 使 CI、CII 的粘度增大。

表 1 C 胶、CI、CII 的分析数据

样 品	数 据	理论投料双烯:Vi (mol 比)	Vi (mol%)		取代基含量( $^1\text{H-NMR}$ 法) (mol%)	粘度 (C. P.)
			化学分析	$^1\text{H-NMR}$ 法		
C 胶		—	9.32	9.80	—	$8.5 \times 10$
CI		1:4	7.11	7.27	2.60	$25 \times 10$
CII		1:4	6.42	6.76	1.09	$30 \times 10$

CI 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图类似于 CII, 其数值见表 2。CI 和 CII 的红外光谱中  $1700\text{cm}^{-1}$  附近无强吸收峰, 说明羰基已不存在, 谱图中  $800\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰显示了可能含有稠环基团(表 3)。

表 2 CI、CII 的  $^1\text{H-NMR}$  峰归属

$^1\text{H-NMR}(\text{ppm})$	0	3.7	5.9	7-8
CI	$\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$	—	$\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Ph}-\text{H}$
CII	$\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$	$\equiv\text{Si}-\text{H}$	$\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{Ph}-\text{H}$

GPC 分析发现, CI 和 CII 的分子量分布图形与 C 胶差别不大, 其分子量窄小的部分有所减少(图 2)。化合物 CI 和 CII 的紫外光谱的最大吸收峰的波长大大超过 C 胶, 也是由于分子中引入稠环基团所造成, 见表 4。实验中以 C 胶的氯仿溶液为参比。

表 3 CI, CII 的红外特征吸收峰

化合物	基团 吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )	基团				
		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , $\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\equiv\text{Si}-\text{Ph}$	Ph
CI	2962.8 2904.9	1409.4	1260.6	1087.7、1020.7	843.9 807.7 756.5	700.5
CII	2962.8 2904.9	1408.8	1260.6	1096.9、1028.4	843.4 800.7 755.7	701.6

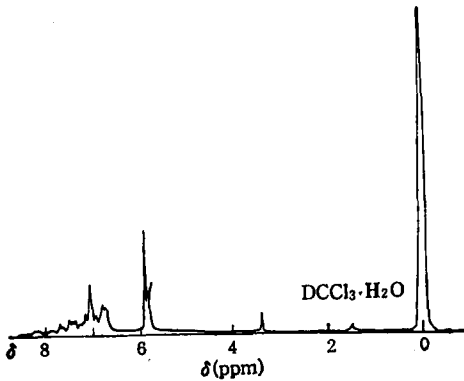


图 1 CII 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图溶剂:  $\text{DCCl}_3$

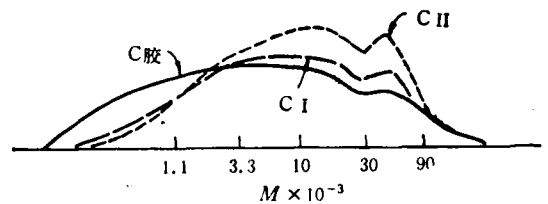


图 2 C胶、CI、CII 的 GPC 分析

表 4 CI, CII 紫外光谱数据

	CI			CII		
	$\lambda(\text{nm})$	331.7	320.0	356.7	373.3	285.0
ABS	0.2381	0.2091	1.1049	0.9635	2.8846	2.9390

表 5 C胶、CI 和 CII 的热失重及其实验数据

结果 样品	条件	200 $^{\circ}\text{C}/24\text{h}$			250 $^{\circ}\text{C}/24\text{h}$			加成型硫化胶片* 开始热失重温度( $^{\circ}\text{C}$ )
		失重(%)	状态	颜色	失重(%)	状态	颜色	
C胶		5.12	固态	淡黄	21.5	固态	黄	338
CI		1.99	胶状	变深	12.6	固态	变深	354
CII		2.12	胶状	变深	13.2	固态	变深	350

\* 胶片中 C胶 (或 CI、CII) 占生胶含量的 2%。

C胶和 CI、CII 的热失重数据(表 5)说明,在聚硅氧烷侧链上引入耐热基团,大大提高了聚硅氧烷的耐热性。使用普通 C胶制得的胶片,愈保证较高的抗撕强度,则胶片的定

伸强度较小,而提高胶片的定伸强度,则抗撕强度下降。用 CI 或 CII 制得的胶片,较好地解决这一矛盾(表 6),推测其原因,可能是稠环的引入,使  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  与  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$  的加成按有序的方式进行,产生了既集中又有秩序的交联结构;另外稠环基团之间的物理交联方式也有可能存在,因而得到综合性能较优良的硅橡胶。此种推测有待进一步考证。

表 6 含 C 胶、CI 和 CII 的加成型高温硫化硅橡胶的性能

硫化胶片	抗张强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	抗撕强度 (kg/cm)	定伸强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	100%伸长率 (%)	邵氏硬度	永久变形 (%)
含 C 胶	124.2	54.7	28.0	585	65	<10
含 CI	128.8	54.4	37.0	554	68	<10
含 CII	111.4	57.0	33.8	488	69	<10
美国硅橡胶 4600	90	50	35	650	70	—

总之, CI 和 CII 不仅本身具有较高的耐热性,而且用它们分别按一定组份制得的加成型高温硫化硅橡胶的耐热性也较优良,尤其是 CI、CII 用量提高后,所得胶片的耐热性能均优于 C 胶制成的胶片(表 7)。

表 7 硅橡胶老化后的性能

项目 性能 胶片	老化条件	加入量 (每 100 份生胶)	抗张强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	抗撕强度 (kg/cm)	100% 伸长率 (%)	定伸强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	邵氏硬度	永久形变 (%)
含 C 胶	210℃/24h	2	112.4	30.8	412	46.3	71	<8
		4	110.8	33.6	485	44.6	70	<8
		8	104.2	28.6	560	41.2	70	<8
含 CI		2	137.9	26.3	432	47.8	70	<8
		4	102.9	54.6	515	41.9	71	<8
		8	109.8	43.8	600	40.1	70	<8
含 CII		2	108.0	29.3	470	43.2	71	<8
		4	101.2	53.8	495	42.5	70	<8
		8	98.1	44.9	550	40.4	70	<8
含 C 胶	250℃/24h	2	74.7	9.8	215	61.0	74	<5
含 CI		2	92.2	21.3	323	48.6	72	<5
含 CII		2	81.0	15.5	280	50.6	73	<5

致谢 山东大学测试中心赫树萱、王吉顺;本系陈剑华、王爱琴、于淑歧、张圣友;山西大学化学系刘焕蓉等同志给予大力帮助,谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] 冯圣王、陈剑华、杜作栋, 高分子学报, 1987, (6), 471.
- [2] 杜作栋、陈剑华、史保川、王浩、李亚胜、宫淑玲、李永明, 高分子通讯, 1981, (3), 174.
- [3] 杜作栋、陈剑华、史保川, 高分子通讯, 1983, (2), 110.
- [4] Dilthey, W., *J. Prakt. chem.*, 1935, 189, 143.
- [5] Allen, C. F. W. and Ning, R. Y., *Can. J. Chem.*, 1964, 42, 2151.
- [6] Ernest, A. H., William, Jr. S. G., *J. Chem. Educ.*, 1975, 52(7), 461.
- [7] 尹上、杜作栋等, 待发表工作.
- [8] Freeburger, M. E., Leonard, S., *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 652.

## INVESTIGATION ON POLYSILOXANES WITH CONDENSED RINGS

DU Zuodong and YIN Shang

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

### ABSTRACT

Two new polysiloxanes with condensed rings have been synthesized via Diels-Alder reaction of polyvinyl siloxane with phencyclone and acecycloane respectively. Using  $\alpha$ -chloronaphthalene as solvent, the said reactions proceeded smoothly at reflux temperature. The structures of these compounds have been characterized by  $^1\text{H}$  NMR, UV, IR spectra and GPC. Two compounds have better thermal stabilities than original polyvinyl siloxane. They were used as components of hot-air vulcanizable silicone rubbers. The resulting elastomers showed good mechanical properties (especially high modulus) and heat resistance.

**Key words** Condensed Ring Compounds, Polyvinyl siloxane, Diels-Alder Reaction, High-boiling Point Solvent, Thermal Stability, Hot-air Vulcanizable Silicone Rubbers.